

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-078716

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

(51)Int.Cl.

B22F 9/24

(21)Application number : 03-270162

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1991

(72)Inventor : SENDA ATSUO  
NAKAGAWA TAKUJI  
TAKANO YOSHIHIKO

## (54) PRODUCTION OF FINE POWDER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To safely and easily produce a high-purity fine powder having a small particle diameter at a low cost without causing environmental pollution.

CONSTITUTION: An aq. soln. of the water-soluble compd. or complex as the salt of group VIA, VIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB and VIII metals or non-metals is prepared. Titanium trichloride is added to the soln., and the fine metal powder, the fine alloy powder contg. 2 kinds of the metals and non-metals or the fine compd. powder is produced by the reducing action of the titanium trichloride. The soln. is preferably kept below its b.p., and the reaction between the soln. and titanium chloride is conducted in the atmosphere or under pressure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3018655

[Date of registration] 07.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78716

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 2 2 F 9/24

識別記号

庁内整理番号

Z 9157-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-270162

(22)出願日 平成3年(1991)9月20日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 千 田 厚 生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 中 川 卓 二

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 高 野 良 比 古

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 岡田 全啓

(54)【発明の名称】 微粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 安全かつ簡単に粒径の小さい高純度微粉末を製造することができ、公害が少なく、低コストの微粉末の製造方法を得る。

【構成】 元素周期率表の6A族、7A族、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族および8族の金属または非金属の塩である水溶性の化合物または水溶性錯体の水溶液を準備する。この水溶液に三塩化チタンを添加し、三塩化チタンの還元作用を用いて、金属粉末、金属および非金属の2種類以上を含有する合金粉末または化合物粉末のいずれかの微粉末を製造する。なお、水溶液の温度は、その溶液の沸点以下であることが望ましい。また、水溶液と三塩化チタンとの反応は、大気中または加圧中で行われる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素周期率表の6A族、7A族、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族および8族の金属または非金属の塩である水溶性の化合物または水溶性錯体の水溶液を準備するステップ、および前記水溶液に三塩化チタンを添加し、前記三塩化チタンの還元作用を用いて、前記金属粉末、前記金属および前記非金属の2種類以上を含有する合金粉末または化合物粉末のいずれかの微粉末を製造するステップを含む、微粉末の製造方法。

【請求項2】 前記6A族の元素としてMo、前記7A族の元素としてRe、前記1B族の元素としてCu、Ag、Au、前記2B族の元素としてZn、Cd、前記3B族の元素としてIn、前記4B族の元素としてSn、Pb、前記5B族の元素としてSb、As、Bi、前記6B族の元素としてTe、Se、S、前記8族の元素としてNi、Ru、Rh、Pd、Pt、Os、Irを含む、請求項1に記載の微粉末の製造方法。

【請求項3】 前記水溶液の温度がその溶液の沸点以下である、請求項1または請求項2に記載の微粉末の製造方法。

【請求項4】 前記水溶液と前記三塩化チタンとの反応が大気中または加圧中で行われる、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は微粉末の製造方法に関し、特にたとえばSn粉、Pb粉、Zn粉、Ni粉、In粉、Sb粉、Cd粉、As粉、Pb-Sb-Sn粉、Pb-Sb-As粉、Re粉、Mo粉、Se粉、Te粉、Cu粉、CdS粉などの微粉末の製造方法に関する。ここで、Sn粉は、はんだ材料やセンサ材料などとして用いられる。Pb粉は、はんだ材料、塗料用顔料材料、成型材料、焼結材料、電池材料などとして用いられる。Zn粉は、防錆材料や電池材料などとして用いられる。Ni粉は、電極ペースト材料、電池や燃料電池の電極材料などとして用いられる。In粉は、はんだ材料、焼結材料、歯科用材料などとして用いられる。Sb粉は、抵抗材料やセンサ材料などとして用いられる。Cd粉は、触媒、粉末冶金材料、各種セラミック材料、Ni-Cd電池材料などとして用いられる。As粉は、センサ材料などとして用いられる。Pb-Sb-Sn粉およびPb-Sb-As粉は、電池材料などとして用いられる。Re粉は、フィラメント材料や触媒などとして用いられる。Mo粉は、粉末冶金材料や電子管用材料などとして用いられる。Se粉は、光半導体や触媒などとして用いられる。CdS粉は、太陽電池材料などとして用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】従来の微粉末の製造方法としては、たと

えば機械的粉碎法、電解法、噴霧法、揮発凝集法、還元法などがある。ここで、機械的粉碎法としては、スタンブミル法、ボールミル法、渦流ミル法などがある。また、電解法としては、湿式電解法、乾式電解法などがある。さらに、噴霧法としては、ガス噴霧法、水噴霧法などがある。揮発凝集法は、たとえばZn粉末の製造などに用いられる。また、還元法としては、高温還元法、塩類溶液還元法などがある。高温還元法は、金属化合物を高温で還元性ガスで還元する方法である。また、塩類還元法としては、金属塩溶液に金属粉を入れて微粉末を置換析出させる方法、ヒドラジンなどによる還元法、次亜リン酸ナトリウムやDMA Bなどによる還元法などがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】機械的粉碎法では、得られる粉末が片状であり、かさ密度が小さい。また、粉碎機の磨耗その他の原因による不純物の混入がある。さらに、金属や合金の粉碎中に粉末が酸化されやすい。また、この方法は、粉塵公害の原因となりやすい。電解法では、設備コストが大きくなり、また粉末が酸化しやすい。噴霧法では、粉末の粒径が数10μmと大きく、また設備コストが大きくなる。揮発凝集法は、Znなどの蒸気圧の高い金属の粉末の製造に限定される。高温還元法では、得られた粉末の粒径が大きく、また不純物が混入しやすい。塩類溶液還元法のうち置換析出法では、置換析出するために添加する金属粉が高価であり、また不純物が混入する場合がある。さらに、粉末を析出させるための取扱が不便である。塩類溶液還元法のうちヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、DMA Bなどの還元剤を用いて粉末を沈澱させる方法では、還元できる金属が限定され、また生成粉末中にリンやホウ素などが不純物として混入する場合がある。

【0004】それゆえに、この発明の主たる目的は、安全かつ簡単に粒径の小さい高純度微粉末を製造することができ、公害が少なく、低コストの微粉末の製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、元素周期率表の6A族、7A族、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族および8族の金属または非金属の塩である水溶性の化合物または水溶性錯体の水溶液を準備するステップと、水溶液に三塩化チタンを添加し、三塩化チタンの還元作用を用いて、金属粉末、金属および非金属の2種類以上を含有する合金粉末または化合物粉末のいずれかの微粉末を製造するステップを含む、微粉末の製造方法である。この発明において、6A族の元素としてMo、7A族の元素としてRe、1B族の元素としてCu、Ag、Au、2B族の元素としてZn、Cd、3B族の元素としてIn、4B族の元素としてSn、Pb、5B族の元素としてSb、As、Bi、6B族の元

素としてTe, Se, S、8族の元素としてNi, Ru, Rh, Pd, Pt, Os, Irなどが含まれる。

【0006】

【作用】金属や非金属の化合物または錯体が、三塩化チタンによって還元される。

【0007】

【発明の効果】この発明によれば、安全かつ簡単に粒径の小さい高純度微粉末を製造することができる。しかも、微粉末を製造する際に、粉塵公害などが発生せず、低コストで微粉末を製造することができる。

【0008】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなる。

【0009】

【実施例】

#### 実施例1

まず、 $PbCl_2$ を準備した。この $PbCl_2$ 、 $0.03 mol/L$ に有機錯化剤としてのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)  $0.04 mol/L$ 、クエン酸  $0.10 mol/L$ を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.03 mol/L$ を添加し、混合水溶液の温度 $60^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、黒色の還元Pb粉末の沈澱を得た。沈澱したPb粉末は、アルコールで脱水、乾燥し、取り出した。得られたPb粉末の粒径は $0.4 \sim 0.5 \mu m$ であり、一般的にPb粉の製造に用いられている機械的粉砕法や噴霧法で得られる粉粒に比べて、均一で微細な粉粒を得ることができた。

#### 【0010】実施例2

まず、 $SbCl_3$ を準備した。この $SbCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ にEDTA  $0.04 mol/L$ 、クエン酸  $0.20 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.03 mol/L$ を添加し、混合水溶液の温度 $60^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $0.5 \mu m$ の銀白色のSbの樹枝状粉末を得た。

#### 【0011】実施例3

まず、 $InCl_3$ を準備した。この $InCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ に有機錯化剤としてのニトリロ三酢酸(NTA)  $0.10 mol/L$ 、クエン酸  $0.30 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、混合水溶液の温度 $60^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $0.8 \mu m$ の銀白色のIn粉末を得た。

#### 【0012】実施例4

まず、 $CdCl_2$ を準備した。この $CdCl_2$ 、 $0.04 mol/L$ にEDTA  $\cdot 2Na$   $0.04 mol/L$ 、ク

エン酸  $0.10 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整した。pHを調整した水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、水溶液の温度 $80^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $0.5 \mu m$ の銀白色のCd粉末を得た。

#### 【0013】実施例5

まず、 $NiCl_2$ を準備した。この $NiCl_2$ 、 $0.04 mol/L$ にNTA  $0.10 mol/L$ 、酒石酸ナトリウム  $0.10 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、混合水溶液の温度 $80^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $0.8 \mu m$ の黒色のNi粉末を得た。

#### 【0014】実施例6

まず、 $SnCl_4$ と $PbCl_2$ とを準備した。これらの $SnCl_4$ 、 $0.04 mol/L$ と $PbCl_2$ 、 $0.02 mol/L$ とにEDTA  $0.08 mol/L$ とNTA  $0.10 mol/L$ 、酒石酸  $0.30 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整した。pHを調整した水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、混合水溶液の温度 $80^\circ C$ で約15分間攪拌した。このようにして、粒径 $1.0 \mu m$ の黒色のSn-Pb粉末を得た。

#### 【0015】実施例7

まず、 $ReCl_5$ を準備した。この $ReCl_5$ 、 $0.04 mol/L$ にEDTA  $\cdot 2Na$   $0.04 mol/L$ 、酒石酸ナトリウム  $0.30 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整した。pHを調整した水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、水溶液の温度 $60^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $1.0 \mu m$ の暗灰色のRe粉末を得た。

#### 【0016】実施例8

まず、 $NaMoO_4$ を準備した。この $NaMoO_4$ 、 $0.04 mol/L$ に尿素  $0.08 mol/L$ 、クエン酸ナトリウム  $0.20 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整した。pHを調整した水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、水溶液の温度 $80^\circ C$ で約10分間攪拌した。このようにして、粒径 $0.8 \mu m$ の灰黒色のMo粉末を得た。

#### 【0017】実施例9

まず、 $SeCl_4$ を準備した。この $SeCl_4$ 、 $0.04 mol/L$ にEDTA  $\cdot 2Na$   $0.04 mol/L$ 、クエン酸ナトリウム  $0.20 mol/L$ を加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $TiCl_3$ 、 $0.04 mol/L$ を添加し、混合

水溶液の温度80℃で約10分間攪拌した。このようにして、粒径0.8μmの暗赤色のSe粉末を得た。

【0018】実施例10

まず、 $\text{TeCl}_4$ を準備した。この $\text{TeCl}_4$  0.04 mol/LにEDTA 0.04 mol/L、クエン酸 0.20 mol/Lを加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $\text{TiCl}_3$  0.04 mol/Lを添加し、混合水溶液の温度80℃で約10分間攪拌した。このようにして、粒径0.8 10 μmの黒色のTe粉末を得た。

【0019】実施例11

まず、 $\text{CuCl}_2$ を準備した。この $\text{CuCl}_2$  0.04 mol/LにEDTA 0.06 mol/L、クエン酸 0.20 mol/Lを加えて水溶液とした。この水溶液に28%アンモニア水を加えてpH10に調整し、混合水溶液を得た。この混合水溶液に還元剤として $\text{TiCl}_3$  0.04 mol/Lを添加し、混合水溶液の温度80℃で約10分間攪拌した。このようにして、粒径0.6

5μmの赤色のCu粉末を得た。

【0020】実施例12

まず、 $\text{CdCl}_2$ と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を準備した。これらの $\text{CdCl}_2$  0.08 mol/Lと $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.04 mol/Lとにクエン酸 0.34 mol/L、EDTA 0.08 mol/L、NTA 0.20 mol/Lを加えて混合水溶液とした。この混合水溶液に還元剤として $\text{TiCl}_3$  0.04 mol/Lを添加し、28%アンモニア水を加えてpH10に調整した。そして、混合水溶液の温度80℃で約30分間攪拌した。このようにして、粒径0.8μmの黄色のCdS粉末を得た。また、同様な方法により、化合物半導体であるInSb合金粉末なども作製することができる。

【0021】このように、この発明の製造方法を用いれば、安全かつ簡単に粒径の小さい高純度微粉末を得ることができる。しかも、機械的粉碎法のように粉塵公害などが発生せず、しかも低コストで微粉末を製造することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第4区分  
【発行日】平成11年(1999)7月6日

【公開番号】特開平5-78716  
【公開日】平成5年(1993)3月30日  
【年通号数】公開特許公報5-788  
【出願番号】特願平3-270162  
【国際特許分類第6版】

B22F 9/24  
【F1】  
B22F 9/24 Z

【手続補正書】  
【提出日】平成10年5月1日  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】特許請求の範囲  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素周期率表の6A族、7A族、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族および8族の金属または非金属の塩である水溶性の化合物または水溶性錯体の水溶液を準備するステップ、および前記水溶液に三塩化チタンを添加し、前記三塩化チタンの還元作用を用いて、前記金属粉末、前記金属および前記非金属の2種類以上を含有する合金粉末または化合物粉末のいずれかの微粉末を製造するステップを含む、微粉末の製造方法。

【請求項2】 前記6A族の元素としてMo、前記7A族の元素としてRe、前記1B族の元素としてCu、Ag、Au、前記2B族の元素としてZn、Cd、前記3B族の元素としてIn、前記4B族の元素としてSn、Pb、前記5B族の元素としてSb、As、Bi、前記6B族の元素としてTe、Se、S、前記8族の元素としてNi、Ru、Rh、Pd、Pt、Os、Irを含む、請求項1に記載の微粉末の製造方法。

【請求項3】 前記水溶液の温度がその溶液の沸点以下である、請求項1または請求項2に記載の微粉末の製造方法。

【請求項4】 前記水溶液と前記三塩化チタンとの反応が大気中または加圧中で行われる、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の微粉末の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の微粉末の製造方法で製造したSn粉、Pb粉またはIn粉を含む、はんだ材料。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の微粉末の製造方法で製造したPb粉またはIn粉を含む、焼結材料。

【請求項7】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の微粉末の製造方法で製造したNi粉を含む、電極材料。

【請求項8】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の微粉末の製造方法で製造したCdS粉を含む、太陽電池材料。

【手続補正2】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0005  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、元素周期率表の6A族、7A族、1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、6B族および8族の金属または非金属の塩である水溶性の化合物または水溶性錯体の水溶液を準備するステップと、水溶液に三塩化チタンを添加し、三塩化チタンの還元作用を用いて、金属粉末、金属および非金属の2種類以上を含有する合金粉末または化合物粉末のいずれかの微粉末を製造するステップを含む、微粉末の製造方法である。この発明において、6A族の元素としてMo、7A族の元素としてRe、1B族の元素としてCu、Ag、Au、2B族の元素としてZn、Cd、3B族の元素としてIn、4B族の元素としてSn、Pb、5B族の元素としてSb、As、Bi、6B族の元素としてTe、Se、S、8族の元素としてNi、Ru、Rh、Pd、Pt、Os、Irなどが含まれる。この発明の微粉末の製造方法においては、水溶液の温度がその溶液の沸点以下に設定される。また、水溶液と三塩化チタンとの反応が大気中または加圧中で行われる。この発明の微粉末の製造方法で製造したSn粉、Pb粉またはIn粉は、たとえば、はんだ材料として用いられる。さらに、この発明の微粉末の製造方法で製造したPb粉またはIn粉は、たとえば、焼結材料として用いられる。また、この発明の微粉末の製造方法で製造したNi粉は、たとえば、電極材料として用いられる。さら

に、この発明の微粉末の製造方法で製造したCdS粉

は、たとえば、太陽電池材料として用いられる。

